

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-146767

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl. C04B 35/64  
C30B 29/22  
C30B 29/32

(21)Application number : 2001-344947

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF  
ADVANCED INDUSTRIAL &  
TECHNOLOGY  
SHINTO V-CERAX LTD

(22)Date of filing : 09.11.2001

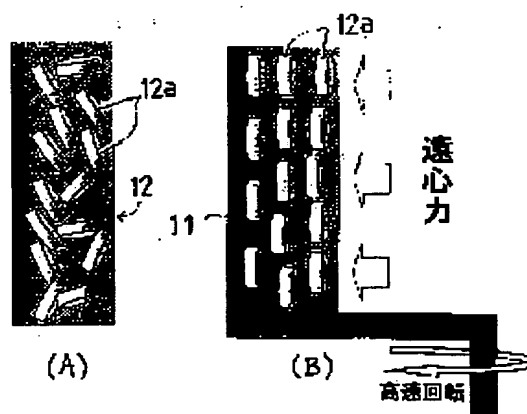
(72)Inventor : WATARI KOJI  
NAKAMURA KAZUO  
UCHIMURA KATSUJI  
ISHIGURO HIROYUKI  
MORIMITSU HIDEKI

## (54) METHOD OF PRODUCING CERAMIC SINTERED COMPACT AND INORGANIC FILM, CERAMIC SINTERED COMPACT, AND INORGANIC FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a particle oriented or crystal oriented ceramic sintered compact and inorganic film in each of which the degree of orientation is uniform in both of the surface part and the center section with a simple operation and without requiring experienced skill, using a specific apparatus or subjecting a product to post grinding processing.

**SOLUTION:** Ceramic particles including anisotropic particles or crystal grains, e.g. tabular particles 12a, of one or more kinds of an oxide, a nitride, a carbide and a boride are oriented by giving a centrifugal force, preferably, a force of 10 to 700,000 G to a formed body containing the ceramic particles in a heating process, preferably, at 100 to 1,900° C.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(1)

[TITLE OF THE DOCUMENT ] SPECIFICATION

[TITLE OF THE INVENTION] METHOD FOR PRODUCTION OF CERAMIC SINTER AND  
INORGANIC FILM AND CERAMIC SINTER AND INORGANIC FILM

[PATENT CLAIMS ]

[Claim 1 ] A method for manufacturing a ceramic sinter comprising sintering a ceramic molded article containing ceramic particles with anisotropic shapes, or a ceramic molded article containing ceramic particles with anisotropic crystals, and imposing a centrifugal force during the heating step on the ceramic particles to manufacture a ceramic sinter in which the particles or crystals are oriented.

[Claim 2 ] A method for manufacturing an inorganic film comprising forming a precursor film on a single crystal substrate or on a substrate on which a metal or ceramic has been vapor-deposited, heating the film, and imposing a centrifugal force during the heating step on the anisotropic particles or anisotropic crystals present in the material to manufacture an inorganic film with oriented particles or crystals.

[Claim 3 ] The method for manufacturing a ceramic sinter according to claim 1, or the method for manufacturing a inorganic film according to claim 2, wherein the centrifugal force is 10 to 700,000 G.

[Claim 4 ] The method for manufacturing a ceramic sinter according to claim 1 or 2, or the method for manufacturing a inorganic film according to claim 2 or 3, wherein the heating during the heating step is carried out at a temperature of 100 to 1,900°C.

[Claim 5 ] A ceramic sinter, characterized in being manufactured by the method for manufacturing a ceramic sinter according to any one of claims 1, 3, and 4, with the particles or crystals oriented in a prescribed direction.

[Claim 6 ] An inorganic film, characterized in being manufactured by the method for manufacturing a inorganic film according to any one of claims 2, 3, and 4, with the particles or crystals oriented in a prescribed direction.

[DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION ]

[0001]

[Technical field to be belonged to the invention]

The present invention relates to a ceramic sinter or inorganic film in which anisotropic particles or anisotropic crystals are oriented in one direction, and to a manufacturing method thereof.

[0002]

[Prior art ]

Normally, manufacturing methods for a ceramic sinter in which particles or crystals are oriented are largely divided into the following two methods.

(1) A method whereby ceramic particles with anisotropic shapes are oriented within a molded article, and thereafter sintered.

With this method, a doctor blade process, an extrusion molding process, or another process is used to orient ceramic particles with anisotropic shapes within a molded article. Recently, attempts have been made to use the crystalline magnetic anisotropy within a substance to orient crystals within a molded article by imposing a

magnetic field during molding. Thus, a ceramic sinter in which the particles or crystals are oriented can be manufactured by sintering, in the atmosphere or a specific environment, a molded article in which the particles and crystals are oriented in advance.

[0003]

(2) A method whereby a ceramic molded article with anisotropic crystals is heated or sintered while pressure is applied from one or two directions.

Representative examples of this method include hot-press sintering, forge-sintering, and sinter-forging. All of these methods are methods for heating or sintering while imposing a mechanical pressure load from one or two directions on a molded article or a sinter that contains large anisotropic crystals or ceramic particles with anisotropic shapes, and oriented materials can be easily manufactured thereby.

[0004]

In both cases of hot-press sintering and forge-sintering, a die containing a raw material powder is placed in a furnace and heated while mechanical pressure is applied, or pressure is applied after a predetermined temperature is reached.

In common practice, sinter-forging is a method in which a molded article that contains large anisotropic crystals or ceramic particles with anisotropic shapes is sintered, and mechanical pressure is then applied from one direction to obtain an oriented material. It is known that when the mechanical load pressure is high the degree of particle or crystal orientation is also high.

[0005]

Next, conventional manufacturing methods for inorganic films can be largely divided into liquid-phase methods and gas-phase methods because the starting raw material is commonly different.

The sol-gel process is a representative technique of liquid-phase methods. This method is a method for obtaining an inorganic film by admixing an alkoxide or the like so as to achieve a prescribed composition, applying the resulting mixed solution to a single crystal substrate composed of Si,  $\text{SrTiO}_3$ , or the like, and heat-processing this in an electric furnace. With such sol-gel processes, an inorganic film in which the particles or crystals are oriented and which possesses a lattice constant that is approximate to or equal to the lattice constant of the desired ceramic film can be obtained by way of nucleation and epitaxial growth on the substrate through the use of a single crystal substrate that possesses strong crystal orientation in one direction. Technology for manufacturing film with pronounced crystal orientation by using single crystal particles as seed particles, aligning the crystal directions in advance, and mounting the crystals on a substrate has recently been reported.

[0006]

[The subject to be solved by the invention ]

The following drawbacks result from the normal manufacturing methods described above in the manufacture of an inorganic film and a ceramic sinter in which pronounced particles or crystals are oriented. The term "pronounced particles or crystals are oriented"

refers to the case in which the ratio of oriented particles or crystals is considerable with respect to the desired particles or crystals.

(1) The doctor blade process is a technique that is normally carried out by forming a slurry comprising solvents, plasticizers, binders, or other additives, allowing the slurry to flow from a knife edge called a doctor, receiving the slurry onto a carrier film, and moving the film while drying to fabricate a ceramic sheet with a thickness of several tens to 100  $\mu\text{m}$ . A ceramic molded article is fabricated by laminating 10 to 100 sheets of the resulting ceramic sheet and removing the binder contained in the resulting laminated article. With this method, because the particles with anisotropic shapes become oriented when they flow from the knife edge, it is important to reduce the thickness of the ceramic sheet in order to achieve pronounced orientation within the molded article. As a result, the method has a drawback in that the number of laminated sheets must be greatly increased in order to obtain a thick laminated molded article. The manufacturing processing steps of this method are lengthy, fabrication requires a considerable amount of time, and highly trained personnel is needed to manufacture a sheet without defects, in addition to other drawbacks.

[0007]

(2) The extrusion molding process extrudes a plasticized ceramic base comprising powders, solvents, plasticizers, binders, and other additives into a die having a prescribed shape with the aid of a screw or another means to fabricate a molded article. At this time,

particles with needle shapes, rod shapes, disc shapes, plate shapes, or other anisotropic shapes are oriented in parallel to the extrusion direction. However, this has drawbacks in that large differences in the degree of particle orientation occur on the surface of the extruded molded article and in its interior, and distortion in the shape of the sinter, cracking-induced breakage, swelling, and other defects easily occur during heating or sintering.

[0008]

(3) The crystal orientation technique that makes use of the magnetic anisotropy of the crystals in a material is determined by the applied magnetic force due to the orientation and degree of magnetic anisotropy of the crystal axis. As a result orienting a crystal may be difficult for some materials when the magnetic anisotropy of the crystal axis is small or when the magnetic flux for generating a magnetic field is small. A magnetic field generator is expensive, and is not suitable as production equipment for common use because expenses are incurred for maintenance and safety management.

[0009]

(4) Hot-press sintering, forge-sintering, sinter-forging, and other methods are processing technologies that are capable of orienting particles and crystals within a ceramic sinter during baking, but all these methods have drawbacks in that they require that pressure be applied to a sample with the aid of a push rod or a mold die, so the contact material surface becomes soiled and byproducts based on the soiling are easily generated. As a result, the surface of the sample must be polished or ground after baking,



and manufacturing costs are increased. Also, considering the polishing or grinding after baking, these methods have drawbacks in that they cannot be applied to manufacturing oriented films comprising a thin film with a thickness of only several tens of micrometers to several millimeters.

[0010]

The present invention was contrived to solve the drawbacks described above, and provides a method for manufacturing a ceramic sinter and an inorganic film that does not require a special skill, a magnetic generator or other special device, or processing after grinding, and by which the surface and the center portion of particles or crystals are oriented with a uniform orientation by means of a simple operation, and further provides a ceramic sinter and an inorganic film.

[0011]

[Means to solve the subject]

As a result of thoroughgoing research to solve the problems stated above, the present inventors perfected the present invention having discovered that a ceramic sinter and an inorganic film in which the particles or crystals are oriented can be obtained by imposing a centrifugal force during heating.

[0012]

In other words, the present first invention is a method for manufacturing a ceramic sinter in which the particles or crystals are oriented, characterized in that the ceramic particles are oriented by imposing a centrifugal force during the heating step on a ceramic

molded article containing ceramic particles with anisotropic shapes, or on a ceramic molded article containing ceramic particles with anisotropic crystals.

[0013]

The present second invention also is a method for manufacturing an inorganic film, characterized in that a precursor film is formed on a single crystal substrate or on a substrate on which a metal or ceramic has been vapor-deposited, and anisotropic particles or anisotropic crystals are oriented by imposing a centrifugal force during the heating step.

[0014]

Suitably adopted in the present first and second inventions are an aspect for imposing a centrifugal force of 10 to 700,000 G during the heating step, and an aspect for performing heating at a temperature of 100 to 1,900°C during the heating step.

[0015]

Furthermore, the present invention is a ceramic sinter characterized by being manufactured by means of the above-described method for manufacturing a ceramic sinter as the first invention, with the particles or crystals oriented in a prescribed direction, and is an inorganic film characterized by being manufactured by means of the above-described method for manufacturing an inorganic film as the second invention, with the particles or crystals oriented in a prescribed direction.

[0016]

[Form of enforcement of the invention]

The form of enforcement of the present invention is described below with reference to FIG. 1.

The method of manufacturing a ceramic sinter of the present first invention is one in which one or more types of anisotropic oxide, nitride, carbide, and boride particles or crystals, for example, are used, and a ceramic molded article comprising ceramic particles with anisotropic shapes, or a ceramic molded article comprising ceramic particles with anisotropic crystals is sintered under a centrifugal force that is preferably 10 to 700,000 G during the heating step in which the temperature is preferably 100 to 1,900°C to orient the ceramic particles.

[0017]

In this case,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), or  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  as an oxide,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  or h-BN as a nitride, and  $\alpha\text{-SiC}$  as a carbide are examples of ceramic particles having anisotropic shapes or anisotropic crystals.

[0018]

The method of manufacturing an inorganic film of the present second invention is one in which a precursor film is formed on a single crystal substrate or on a substrate on which a metal or ceramic has been vapor-deposited, and one or more types of anisotropic oxide, nitride, carbide, and boride particles or crystals, for example, in the film are oriented by imposing a centrifugal force that is preferably 10 to 700,000 G during the heating step in which the temperature is preferably 100 to 1,900°C.

[0019]

In the present invention, anisotropy is a term that is contrasted with the term "isotropy," and particularly refers to formations with characteristic shapes whose length, surface area, and thickness are different in specific directions, and, more specifically, is a term that refers to needle shapes, rod shapes, disc shapes, plate shapes, or other anisotropic shapes.

[0020]

Of the manufacturing devices to which the present invention can be applied, the sintering device described in Japanese Patent Application Laid-open No. 2002-193680 is preferred. This sintering device is a centrifugal sintering device for obtaining a sinter or film by heating and baking a molded article, precursor film, or other workpiece comprising a ceramic or metal powder while imposing a centrifugal force.

This device has a work holder capable of high speed rotation and designed for mounting the workpiece, a heating unit for heating the work holder, a temperature control unit for the heating unit, a rotation unit for rotating the work holder, a rotation speed control unit, a magnetic bearing unit with a vacuum seal, and a lid for hermetic sealing.

[0021]

This centrifugal sintering device generates a centrifugal force by rotating the work holder at high speed inside the heating device, and a ceramic sinter or an inorganic film with oriented particles or crystals can be manufactured by imposing a centrifugal force on the

sample (workpiece) mounted inside the work holder while heating and baking.

[0022]

Describing the case of a ceramic sinter as an object of the present first invention, a molded article having ceramic particles with anisotropic shapes or a molded article having ceramic particles with anisotropic crystals is first prepared in advance. The molded article may be an article that is shaped in a mold die and CIP-molded, or a laminated sheet obtained by tape casting and screen printing, or an article obtained by other means. The article is placed inside a work holder that rotates at a high speed within a centrifugal sintering device such as that described above; and the ceramic particles present therein are oriented by being rotated at a high speed while heated to obtain a sinter with oriented particles or crystals.

[0023]

This orientation principle is based on the fact that particles become oriented in order to take a stable position under a large centrifugal force that works in the radial direction of the work holder in relation to the ceramic particles with anisotropic shapes present within the workpiece. As shown in FIG. 1, for example, plate-shaped particles 12a that are present within an object prior to the application of a centrifugal force are arranged in an irregular fashion in the workpiece 12 that is placed in the work holder 11, as shown in FIG. 1(A), but when a centrifugal force is imposed on the workpiece, the surfaces of the plate-shaped particles 12a align in

the direction perpendicular to the centrifugal force in order to take mutually stable positions, and the particles become oriented within the sinter and molded article, or the workpiece 12, as shown in FIG. 1(B). In this case, the oriented shape is not limited to particles with needle shapes, rod shapes, plate shapes, and disc shapes, but whisker shapes and other shapes are also included.

[0024]

The precursor film used in the manufacture of an oriented film as an object of the present second invention is not particularly limited in terms of the fabrication method, but it is important to form a precursor film without cracks on a single crystal substrate or on a substrate on which metal or ceramic has been vapor-deposited. The sol-gel process, in which a solution is the starting material, is widely used in the fabrication of precursor films and may be used as the fabrication method for a precursor film. In this case, a precursor film may be fabricated with the following two methods. The first method is the tape coating method in which a prescribed substrate is immersed in a sol solution, and the second method is the spin coating method in which a sol solution is applied to a substrate mounted on a rotating disc.

[0025]

When a centrifugal force is imposed on a precursor obtained in such a manner under a heating temperature, as same as the present first invention, this precursor places considerable stress on the substrate, the reaction between the precursor and the substrate is accelerated at this time due to the generated stress, and nucleation

and epitaxial growth on the substrate are accelerated in association therewith. As a result, an inorganic film comprising an oriented film with pronounced particle or crystal orientation can be manufactured.

[0026]

As described above, the basic principle of the present invention entails placing a molded article or substrate that is to be sintered in the work holder that rotates at a high speed, imposing a centrifugal force on the surface of the base sample, and thereby obtaining an oriented sinter or film. The force produced by the centrifugal force described above is preferably 10 to 700,000 G, and even more preferably 1,000 to 10,000 G.

[0027]

When the radius of the discoid work holder that rotates at a high speed is 8 cm, and the workpiece is placed in the peripheral area within the work holder, the relationship between the rotational speed and the centrifugal force is as follows.

Rotational speed of 500 rpm: 22 G; 1,000 rpm: 89 G; 1,500 rpm: 201 G; 2,000 rpm: 357 G; 3,000 rpm: 804 G; 5,000 rpm: 2,236 G; 10,000 rpm: 8,944 G; 20,000 rpm: 35,776 G; and 50,000 rpm: 223,600 G.

[0028]

These forces are large in comparison with the force applied during normal hot-press sintering, and, as a result, the movement and rotation of the anisotropic-shaped particles in the ceramic molded article are facilitated, or the reaction between the substrate and

the precursor film is accelerated, allowing the particles and crystals within the ceramic or inorganic film to become oriented.

[0029]

The method of the present invention differs from hot-press sintering and other methods in that because pressure is applied in a noncontact manner, byproducts are not generated and the surface of the sample is not soiled after baking, so the surface of the sample does not require grinding or polishing. As a result, this technology can be said to be suitable for a workpiece in the form of a thin film, and it is possible to orient the particles and crystals in a very efficient manner.

[0030]

In the present invention, the heating temperature that allows the particles and crystals to become oriented is not particularly limited. The reason for this is that the diffusion rate of the substance varies greatly depending on the type of material of the desired workpiece. However, to orient the particles or crystals, the preferred heating temperature is normally 100 to 1,500°C in the case of an inorganic film, and 500 to 1,900°C in the case of a ceramic sinter. The reason for this is that the inorganic film is composed of fine particles, and so the diffusion rate of the substance is apparently quickened and orientation is possible at lower temperatures. In the case of a ceramic sinter, the particles coalesce (the particles become larger) within the sinter in the latter stages of sintering, so a high temperature is required to accelerate the particle and crystal orientation.



## [0031]

The detailed description given above in conjunction with the description of the method of the present first and second invention concerned a ceramic sinter manufactured by means of a method for manufacturing a ceramic sinter as the first invention in which the particles or crystals are oriented in a prescribed direction, and an inorganic film manufactured by means of a method for manufacturing the an inorganic film as the second invention in which the particles or crystals are oriented in a prescribed direction, and which will be explained in detail in the following examples. The present invention is not limited to the contents of the following examples.

## [0032]

## [Examples]

## (Example 1)

It is possible to manufacture a highly oriented ceramic sinter with a centrifugal force because  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ruddlesden-Propper type structure) with a layered perovskite structure has strongly anisotropic crystals (lattice constant:  $a$  axis = 0.390 nm,  $c$  axis = 2.038 nm). In view of the above, an  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  single crystal powder was fabricated with the molten salt method, this was added to the  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  raw material powder and molded into the form of pellets, and a centrifugal force was imposed on the molded article to fabricate a ceramic sinter in which pronounced crystals are oriented.

## [0033]

First, the  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  raw material powder that was used was one in which strontium carbonate ( $\text{SrCO}_3$ ) and titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) were

weighed to a molar ratio of 3:2, mixed with the aid of ethanol as a solvent, and heated at a temperature of 1,200°C.

The  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  single crystal powder was fabricated with the method described below. The raw materials  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  were weighed to a molar ratio of 3.2:2, mixed, and dried. The resulting mixed powder ( $\text{SrTiO}_3 + \text{TiO}_2$ ) and potassium chloride ( $\text{KCl}$ ) were mixed in a weight ratio of 1:1 and dried, the resulting powder was placed inside an alumina crucible, an aluminum plate was used as a lid, and the crucible was sealed with alumina cement and baked for four hours at 1,200°C. The baked powder was removed from the crucible and washed with warm water several tens of times, yielding plate-shaped  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  single crystal particles such as those shown in FIG. 2.

[0034]

Raw material powder and the plate-shaped  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  single crystal particles obtained in this manner were weighted so as to establish a volume ratio of 5:95, and this was then mixed and dried. The resulting powder was molded into the form of pellets and set in the work holder of a centrifugal sintering furnace. The work holder was rotated at a rotational speed of 10,000 rpm, heated thereafter while the temperature was raised at a rate of 10°C/min to 1,200°C, held for 30 minutes, and furnace cooled. A molded article made in the same manner for comparative experimentation was placed in the centrifugal sintering furnace, and the work holder was heated according to the conditions described above without rotation.

[0035]

Next, FIG. 3 shows the results of X-ray diffraction on the surface of the ceramic sinter comprising  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  single crystal particles obtained with the above-described method.

The molded article (FIG. 3(A)) rotated at 10,000 rpm exhibited a strong peak in the (0010) plane, but a strong peak in the (0010) plane was not observed for the one that was not rotated (FIG. 3(B)). When the microstructure of the sinter on which a centrifugal force was imposed was observed, it was confirmed that the plate-shaped particles served as nuclei, and an  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  phase was epitaxially grown thereon, as shown in FIG. 4. It is thought that the plate-shape particles were oriented perpendicular to the direction of the centrifugal force by the imposition of a centrifugal force during heating, and that an  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  sinter in which pronounced crystals are oriented was obtained because the  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  raw material epitaxially grew on the plate-shaped  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  single crystal particles as the nuclei.

[0036]

(Example 2)

It is possible to manufacture a highly oriented material with a centrifugal force during baking because (Bi, Pb)-2223, which is a representative superconducting ceramic, has large anisotropic crystals.

Bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), lead oxide ( $\text{PbO}$ ), strontium carbonate ( $\text{SrCO}_3$ ), calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), and copper oxide ( $\text{CuO}$ ) were used as the raw materials, and the powders were mixed and dried so as to achieve a composition of  $\text{Bi}_{1.80}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.87}\text{Ca}_{2.02}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$ . The resulting

powder was heated for 30 minutes in air at 700°C. The heated powder was formed into a fine powder by milling, placed in a solvent (main component: polyethylene glycol), and adjusted for viscosity to fabricate a paste.

[0037]

The resulting paste was placed on a screen and applied by screen printing to an Ni substrate. The printing substrate was heated at 150°C in a drying furnace and set in the work holder of a centrifugal sintering furnace. The work holder was rotated at a rotational speed of 10,000 rpm, heated thereafter while the temperature was raised at a rate of 10°C/min to 1,000°C, held for 30 minutes, and furnace cooled. A molded article for comparative experimentation was placed in the centrifugal sintering furnace, and the work holder was heated according to the conditions described above without rotation.

[0038]

FIG. 5 shows the results of X-ray diffraction on the surface of the ceramic on the substrate obtained in this manner. When rotated at a rotational speed of 10,000 rpm (FIG. 5(A)), a strong peak was exhibited for the (0010) plane, but a strong peak in the (0010) plane was not observed in the case that rotation was not performed (FIG. 5(B)). Based on the above, it is apparent that a centrifugal force is effective in orienting the particles and crystals of a superconducting ceramic.

[0039]

(Example 3)

A ceramic film in which pronounced crystals are oriented can be obtained by imposing a centrifugal force during heating on a precursor film obtained with the sol-gel process or another method. This is described below with  $\text{BaTiO}_3$  film serving as an example.

In order to make a  $\text{BaTiO}_3$  film, a coating solution was first prepared. Metal barium 0.03, titanium isopropoxide 0.03, acetyl acetone  $7.0 \times 10^3$ , water 0.09, acetic acid 1.21, and isopropyl alcohol 100 were blended together as starting materials. (All the numbers indicate the number of moles.)

[0040]

The raw materials were mixed in a glove box under a flow of dry nitrogen after the pressure was reduced. The isopropyl alcohol and fragments of metal barium were placed in a flask, and an isopropyl alcohol solution of barium isopropoxide was prepared by heating the flask. A titanium isopropoxide solution was added to this solution, acetyl acetone was subsequently added, and the system was agitated for about three hours at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  in the glove box. An isopropyl alcohol solution of acetic acid and water was thereafter dropped to obtain a coating solution.

[0041]

An  $\text{SrTiO}_3$  substrate with a pronounced (100) plane was used in order to obtain a  $\text{BaTiO}_3$  film in which crystals are oriented. The substrate was immersed in the coating solution, raised at a speed of 0.1 mm/s, and then dried at a temperature of  $100^\circ\text{C}$ . The coating and drying process was repeated five times, and the substrate was used as the sample for centrifugal sintering treatment. The substrate with

the film formed thereon was mounted in the work holder of the centrifugal sintering device, and the work holder was heated to 600°C at a temperature increase rate of 10°C/min and held for five minutes while rotated at a rotational speed of 10,000 rpm, yielding a BaTiO<sub>3</sub> film with a thickness of about 1 μm. A substrate with a film formed thereon was heated under the same conditions without rotation for comparison.

[0042]

FIG. 6 shows the results of an X-ray diffraction on the resulting substrate surface. When rotated at a rotational speed of 10,000 rpm (FIG. 6(A)), a strong peak was exhibited for the (200) plane, but a strong peak in the (200) plane was not observed in the case that rotation was not performed (FIG. 6(B)). Based on the above, it is apparent that imposing a centrifugal force on an inorganic film obtained from the sol-gel process during heating is effective in manufacturing a film in which the particles or crystals are oriented.

[0043]

[Effect of the invention ]

As described above, the present invention relates to a method for manufacturing a ceramic sinter or inorganic film in which highly pronounced anisotropic particles or anisotropic crystals are oriented by imposing a centrifugal force on the workpiece during the baking step, and has beneficial effects such as those enumerated below. The present invention is technologically very valuable in that it provides a method for manufacturing a ceramic sinter and an inorganic

film in which the drawbacks of conventional methods are solved, and also provides the ceramic sinter and inorganic film thus manufactured.

[0044]

(1) Sheet lamination such as the doctor blade process is unnecessary in order to produce a thick molded article for orientation, the manufacturing process has simple steps, the required manufacturing time is short, and skilled personnel is not required.

[0045]

(2) The orientation proceeds uniformly from the surface to the interior of the oriented article, and there are substantially no differences in the orientation of the particles. The sinter is resistant to shape irregularities, and the particles and crystals can be uniformly oriented.

[0046]

(3) A rotating device is required to impose a centrifugal force, but there is no need for a special device such as a magnetic field generator when magnetic anisotropy is used, maintenance is simple, and common production facilities can be used.

[0047]

(4) The surface of the workpiece does not become soiled, and byproducts are not generated such as in hot press sintering. This approach is therefore advantageous in that working after grinding is not required, costs are low, and a thin oriented film with a thickness of several tens of micrometers to several millimeters can be manufactured.

[BRIEF EXPLANATION OF THE DRAWING]

[Fig. 1]

Fig. 1 is a schematic diagram showing the particle orientation prior to (A) and after (B) the application of a centrifugal force;

[Fig. 2]

Fig. 2 is an electron photomicrograph of a single crystal powder composed of  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and used in the examples;

[Fig. 3]

Fig. 3 is an X-ray diffraction pattern (A: with a centrifugal force; B: without a centrifugal force) of the  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  sinter obtained in example 1;

[Fig. 4]

Fig. 4 is an electron photomicrograph of the  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  sinter obtained in example 1;

[Fig. 5]

Fig. 5 is an X-ray diffraction pattern ((1): with a centrifugal force; (2): without a centrifugal force) of the (Bi, Pb)-2223 ceramic obtained in example 2;

[Fig. 6]

Fig. 6 is an X-ray diffraction pattern ((1): with a centrifugal force; (2): without a centrifugal force) of the  $\text{BaTiO}_3$  inorganic film obtained in example 3.

[Explanation of the reference numerals]

11 work holder

12 workpiece

12a plate-shaped particles



## [TITLE OF THE DOCUMENT ] ABSTRACT

## [SUMMARY ]

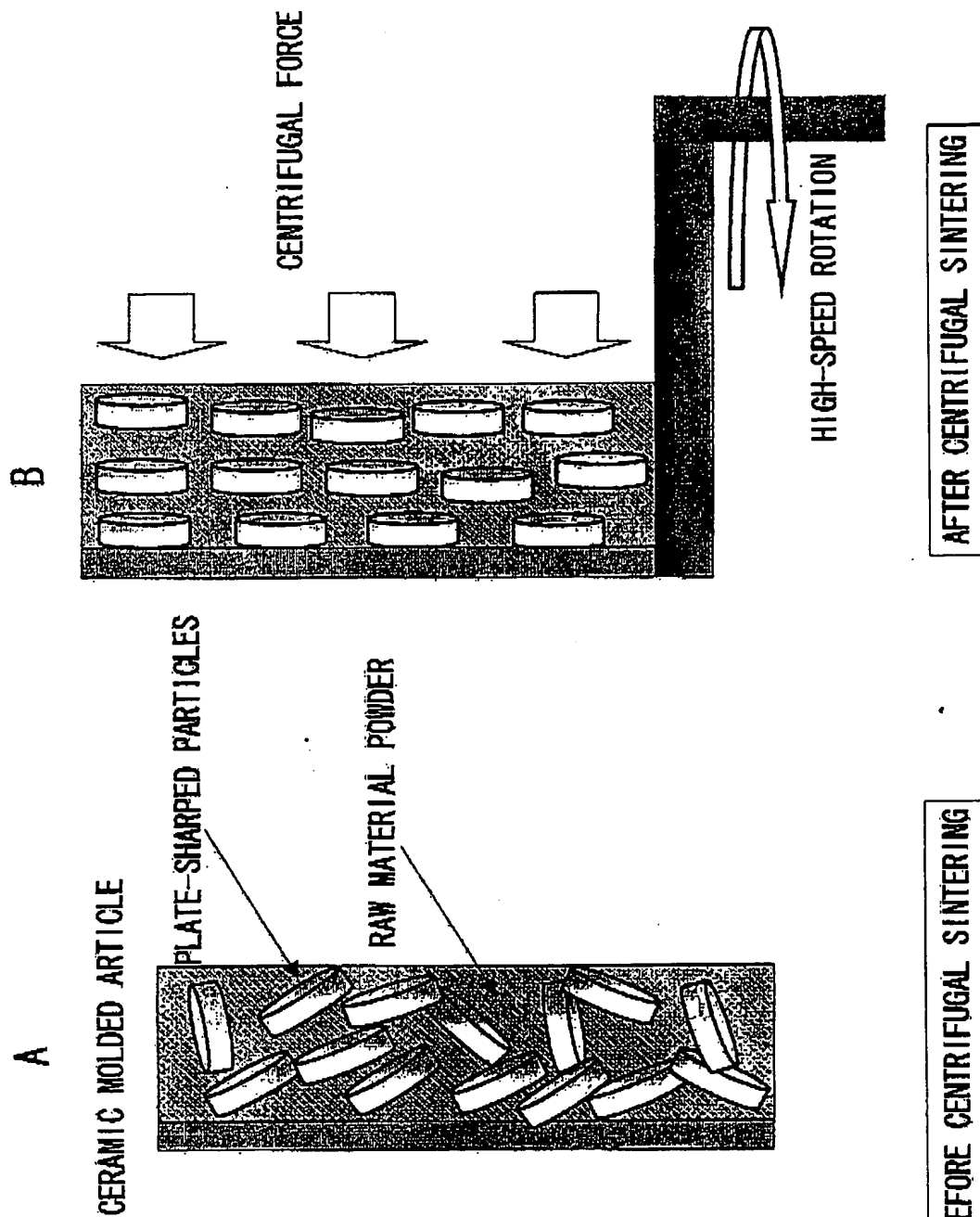
[SUBJECT ] A ceramic sinter and an inorganic film that does not require a special skill, other special device, or processing after grinding, and by which the surface and the center portion of particles or crystals are oriented with a uniform orientation by means of a simple operation can be obtained.

[MEANS TO SOLVE THE SUBJECT ] One or more types of anisotropic oxide, nitride, carbide, and boride particles or crystals, are used, a ceramic molded article comprising ceramic particles with anisotropic crystals is sintered under a centrifugal force that is preferably 10 to 700,000 G during the heating step in which the temperature is preferably 100 to 1,900°C to orient the ceramic particles.

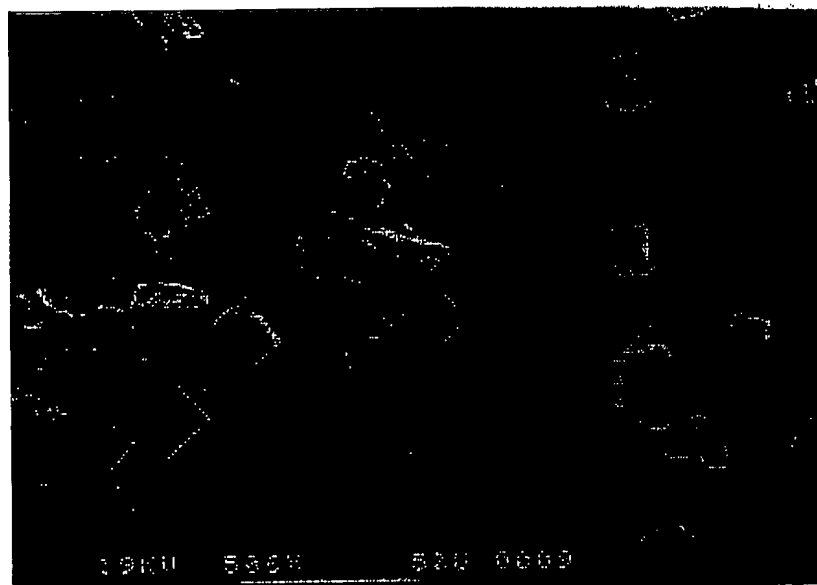
[SELECTED DRAWING ] Figure 1

[TITLE OF THE DOCUMENT] DRAWING

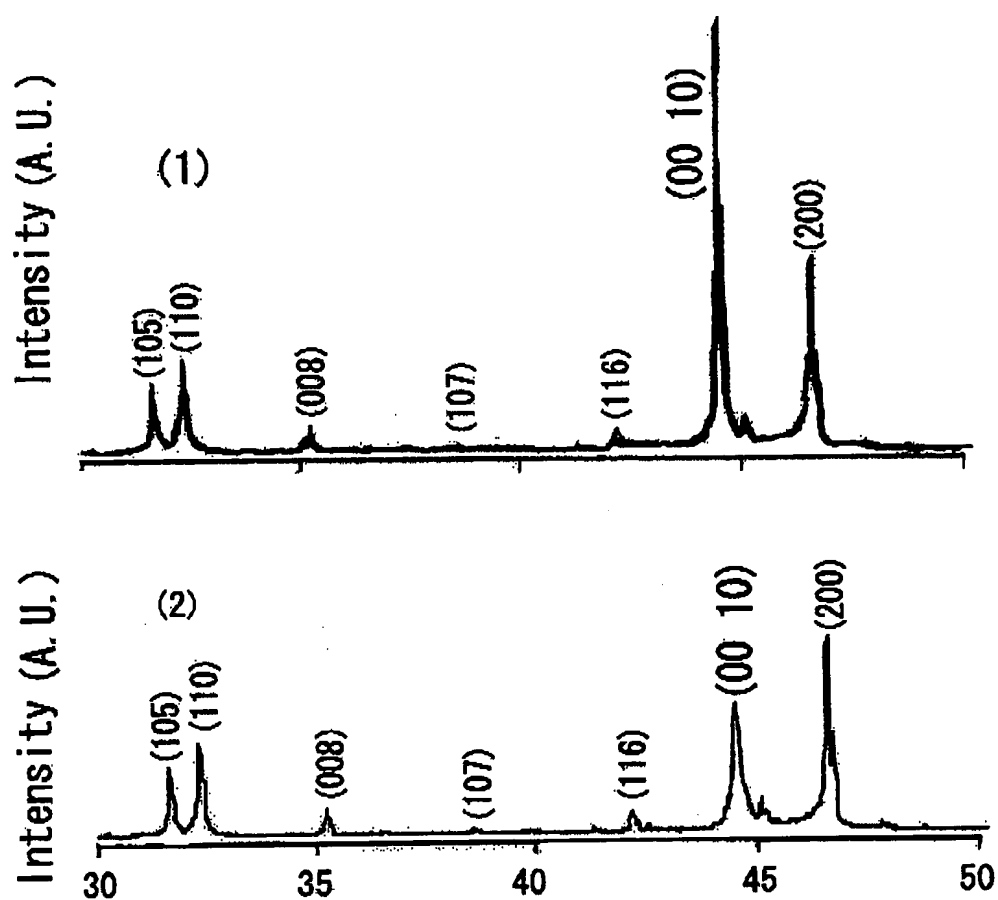
[Fig. 1]



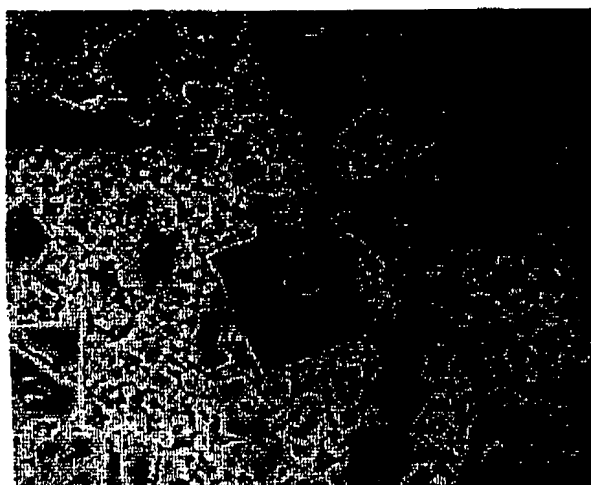
【Fig. 2】



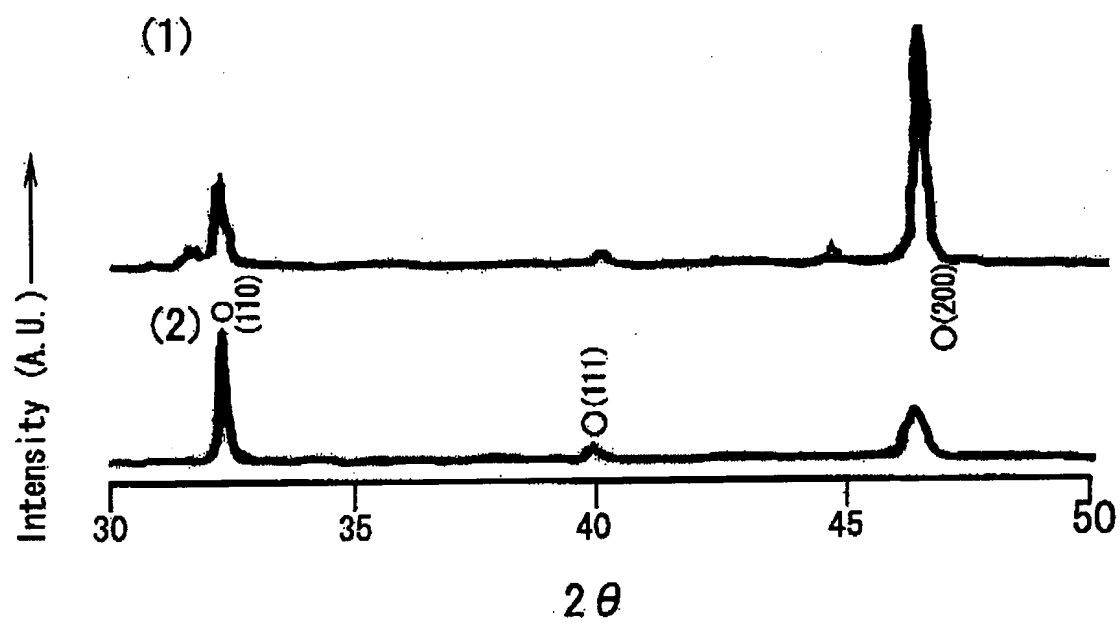
[Fig. 3]



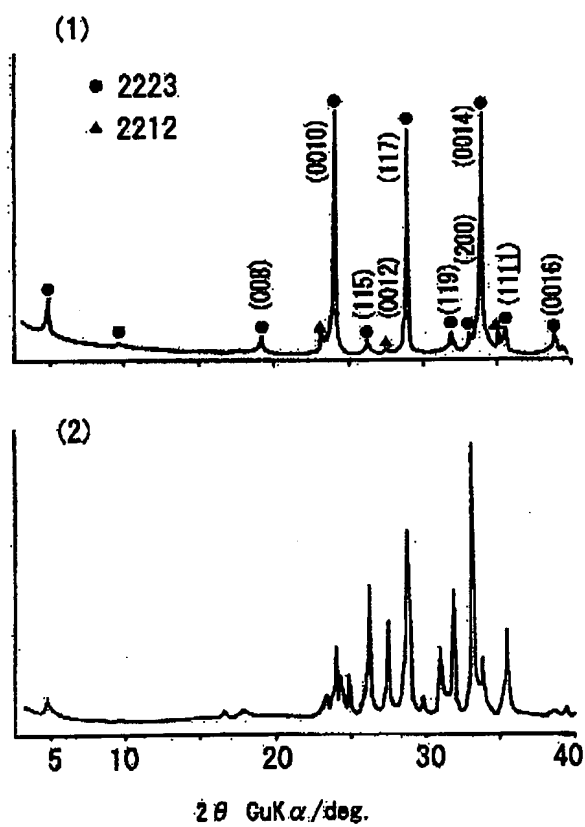
**【Fig. 4】**



[Fig. 5]



【Fig. 6】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-146767  
(P2003-146767A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 35/64		C 3 0 B 29/22	5 0 1 A 4 G 0 7 7
C 3 0 B 29/22	5 0 1	29/32	A
29/32		C 0 4 B 35/64	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-344947(P2001-344947)

(22) 出願日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 300068834

新東バイセラックス株式会社  
愛知県豊川市穂ノ原三丁目1番地

(72) 発明者 渡利 広司

愛知県名古屋市守山区大字志段味字穴ヶ洞  
2268-98 独立行政法人産業技術総合研究  
所中部センター内

(74) 代理人 100078101

弁理士 綿貫 達雄 (外2名)

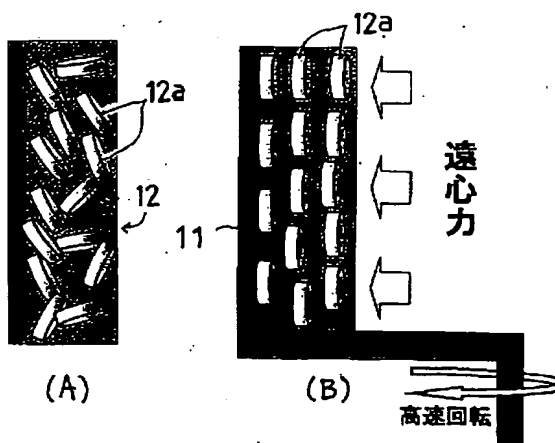
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス焼結体および無機膜の製造方法ならびにセラミックス焼結体および無機膜

(57) 【要約】

【課題】 熟練や特殊な装置あるいは研削後加工が不要であって、単純な操作で表面と中心部とも均一な配向度を有する粒子配向または結晶配向したセラミックス焼結体および無機膜を得る。

【解決手段】 酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物の1種または2種以上の異方性粒子または結晶を有するセラミックス粒子、例えば板状粒子12aを含むセラミックス成形体を、好ましくは、温度100℃～1900℃の加熱過程において、好ましくは、10～700,000Gの遠心力を負荷することにより、前記セラミック粒子を配向させる。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】異方性形状を有するセラミックス粒子を含むセラミックス成形体、または異方性結晶を有するセラミックス粒子を含むセラミックス成形体を加熱過程において遠心力を負荷することにより、前記セラミック粒子を配向させることを特徴とする粒子配向または結晶配向したセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項2】単結晶基板上に、または金属もしくはセラミックスを蒸着した基板上に前駆体膜を形成し、それを加熱過程において遠心力を負荷することにより、内在する異方性粒子または異方性結晶を配向させることを特徴とする無機膜の製造方法。

【請求項3】10～700、000Gの遠心力を負荷する請求項1に記載のセラミックス焼結体の製造方法または請求項2に記載の無機膜の製造方法。

【請求項4】加熱過程において100℃～1900℃の温度で加熱する、請求項1もしくは3に記載のセラミックス焼結体の製造方法、または請求項2もしくは3に記載の無機膜の製造方法。

【請求項5】請求項1、3、4のいずれかに記載のセラミックス焼結体の製造方法により製造され、所定方向に粒子配向または結晶配向したことを特徴とするセラミックス焼結体。

【請求項6】請求項2、3、4のいずれかに記載の無機膜の製造方法により製造され、所定方向に粒子配向または結晶配向したことを特徴とする無機膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内在する異方性を有する粒子または結晶を一方向に配向させたセラミックス焼結体および無機膜ならびにそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】通常、粒子配向もしくは結晶配向したセラミックス焼結体の製造方法は大きく分けて、次の2方法に類別される。

(1)成形過程において異方性形状を有するセラミックス粒子を成形体内において配向させた後、焼結を行う。この方法では、異方性形状を有するセラミックス粒子を成形体内で配向させるために、ドクターブレードプロセス、押し出し成形プロセス等が用いられている。最近では、物質内の結晶磁気異方性を活用して、成形時に磁場を付加することにより成形体内での結晶配向も試みられている。このように予め粒子配向および結晶配向した成形体を、大気中もしくは特定の雰囲気下で焼結し、粒子配向もしくは結晶配向したセラミックス焼結体を製造することができる。

【0003】(2)異方性結晶を有するセラミックスの成形体に、1方向もしくは2方向から圧力を負荷しながら、加熱もしくは焼結する。この方法では、代表的な

のとしてホットプレス焼結、鍛造焼結、Sinter-forging等が挙げられる。これらの方法は、いずれも大きな異方性結晶もしくは異方性形状を有するセラミックス粒子を含む成形体もしくは焼結体に、1方向もしくは2方向から機械的な圧力を負荷しながら、加熱もしくは焼結する方法であり、配向材料を簡便に製造する方法である。

【0004】ホットプレス焼結、鍛造焼結の場合は、いずれも原料粉末を入れたダイスを炉の中におき、機械的な圧力を負荷しながら加熱するか、一定の温度に達してから加圧する。Sinter-forgingは、一般的には大きな異方性結晶もしくは異方性形状を有するセラミックス粒子を含む成形体を焼結後、1方向から機械的な圧力を負荷して、配向材料を得る方法である。そして、機械的な負荷圧力が高い場合、粒子配向度または結晶配向度が高くなることが知られている。

【0005】次に、従来の無機質薄膜の製造方法について説明すると、一般に出発原料の違いにより、液相法と気相法に大きく分けられる。液相法の代表的な手法として、ゾルーゲル法が挙げられる。この方法では、所定の組成になるようにアルコキシド液等を混合し、得られた混合溶液をSiやSrTiO<sub>3</sub>等の単結晶基板上にコーティングし、それを電気炉中で加熱処理により無機膜を得る方法である。このようなゾルーゲル法等では、一方向に強い結晶方位を持つ単結晶基板を用いることにより、通常目的とするセラミックス膜の格子定数に等しいか、もしくは近い格子定数を持つ、粒子配向または結晶配向した無機膜が、基板上における核成長、エピタキシャル成長を通じて得られる。また、最近では単結晶粒子を種粒子として予め結晶方位を揃えて基板上に置くことにより、結晶がより高度に配向した膜の製造技術も報告されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】高度に粒子配向もしくは結晶配向したセラミックス焼結体および無機膜の製造には、以上述べた通常の製造方法では以下の問題点が挙げられる。なお、高度な粒子配向、同結晶配向とは、対象とする粒子または結晶のうち、配向したものの割合が大きい場合をいうものとする。

(1)ドクターブレードプロセスは、通常セラミックス粉末を溶媒、可塑剤、結合剤等の添加物からなるスラリーとし、これをドクターと呼ばれるナイフエッジから流出させ、それをキャリアフィルム上に受けて乾燥しながら移動させ、数10～100μmのセラミックスシートを作製する手法である。得られたセラミックスシートを10～100枚積層し、その積層体に含まれたバインダーを除去してセラミックス成形体を作製する。本方法では、異方性形状を有する粒子が前記ナイフエッジから流出するときに配向するので、成形体内で高度に配向させるには、セラミックスシートの厚さを薄くすることが重要である。その結果、厚い積層成形体を得るには、シ

ートの積層数を大幅に増やさなければならないという不具合があった。さらに、本方法の製造プロセス工程は長く、製作所要時間が長いうえ、欠陥の無いシートを製造するには高度な熟練作業が必要となるなどの問題があった。

【0007】(2) 押出し成形プロセスは、粉末、溶媒、可塑剤、結合剤等の添加物からなる可塑性セラミックス素地をスクリー等で所定の形状を有するダイスに押し出して成形体を作製する。この時、針状、棒状、円盤状、板状等の異方性形状を有する粒子は押し出し方向に対して平行に配向する。しかし、押し出し成形体の表面と内部とでは粒子の配向度に大きな差異が生じるうえ、加熱もしくは焼結過程において焼成体に形状の歪曲、亀裂による破れ、膨れなどが生じやすいなどの問題があった。

【0008】(3) 材料の結晶の磁気異方性を活用した結晶配向手法は、結晶軸の磁気異方度および配向のために付加される磁場力により決定される。そのため、材料によっては結晶軸の磁気異方度が小さい場合や磁場を発生するための磁界が小さい場合には結晶配向させることが困難となる。また、磁場発生装置は高価で、かつメンテナンスや安全管理に費用がかかるために一般に利用できる生産設備としては適していない。

【0009】(4) ホットプレス焼結、鍛造焼結、Sinter-forgingなどの方法は、焼成時にセラミックス焼結体内の粒子や結晶を配向できるプロセス技術であるが、これらの方法はいずれも押し棒や型ダイスを用いて試料を加圧する必要があるために、接触する素材表面が汚染され、さらには汚染に基づく副生成物が生成しやすい。そのため、焼成後試料表面の研磨もしくは研削が必要とされ、製造コストを増大する不具合があった。また、焼成後の研磨または研削を考慮すると、これらの方法は数10 $\mu$ m～数mmの厚さしかない薄膜からなる配向膜の製造には適用できないという問題があった。

【0010】本発明は、上記した問題点を解決するためになされたものであり、熟練や磁場発生装置など特殊な装置、あるいは研削後加工が不要であって、単純な操作で表面と中心部とも均一な配向度を有する粒子配向または結晶配向したセラミックス焼結体および無機膜の製造方法ならびにセラミックス焼結体および無機膜を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記を解決するべく鋭意検討および研究を重ねた結果、加熱時において遠心力の負荷により、粒子配向もしくは結晶配向したセラミックス焼結体および無機膜を容易に得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】かくして、上記の問題は、第1発明であるところの、異方性形状を有するセラミックス粒子を含むセラミックス成形体、または異方性結晶を有するセラミ

ックス粒子を含むセラミックス成形体を加熱過程において遠心力を負荷することにより、前記セラミック粒子を配向させることを特徴とする粒子配向または結晶配向したセラミックス焼結体の製造方法によって、解決することができる。

【0013】また、上記の問題は、第2発明であるところの、単結晶基板上に、または金属もしくはセラミックスを蒸着した基板上に前駆体膜を形成し、それを加熱過程において遠心力を負荷することにより、内在する異方性粒子または異方性結晶を配向させることを特徴とする無機膜の製造方法によって、解決することができる。

【0014】この第1発明および第2発明は、加熱過程において、10～700、000Gの遠心力を負荷する形態や、さらに加熱過程において100℃～1900℃の温度で加熱する形態に好ましく具体化される。

【0015】さらに、上記の問題は、第1発明であるセラミックス焼結体の製造方法により製造され、所定方向に粒子配向または結晶配向したことを特徴とするセラミックス焼結体、さらに、第2発明である無機膜の製造方法により製造され、所定方向に粒子配向または結晶配向したことを特徴とする無機膜によっても、解決されるのである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明における実施の形態について、図1を参照して説明する。第1発明のセラミックス焼結体の製造方法は、例えば、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物の1種または2種以上の異方性粒子または結晶を対象とするもので、異方性形状を有するセラミックス粒子を含むセラミックス成形体、または異方性結晶を有するセラミックス粒子を含むセラミックス成形体を、好ましくは、温度100℃～1900℃の加熱過程において、好ましくは、10～700、000Gの遠心力を負荷することにより、前記セラミック粒子を配向させるものである。

【0017】この場合、異方性形状や異方性結晶を有するセラミックス粒子としては、例えば、酸化物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)やSr、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、窒化物としては $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やh-BN、炭化物として $\alpha$ -SiCなどがある。

【0018】また、第2発明の無機膜の製造方法は、単結晶基板上に、または金属もしくはセラミックスを蒸着した基板上に前駆体膜を形成し、それを、好ましくは、温度100℃～1900℃の加熱過程において、好ましくは、10～700、000Gの遠心力を負荷することにより、内在する、例えば、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物の1種または2種以上の異方性粒子または異方性結晶を配向させるものである。

【0019】なお、本発明において異方性とは、等方性に対する用語であるが、本発明では、特に、特定方向に長さが異なる、同じく面積が異なる、同じく厚さが異なる

るという形状に特徴がある性質を表わす用語であり、具体的には、針状、棒状、箔状、板状などを意味する用語として用いている。

【0020】また、本発明が適用できる製造装置には、特願2000-394268号、発明の名称「焼結方法およびその装置」記載の焼結装置が好ましい。この焼結装置は、セラミックスあるいは金属粉体からなる成形体、または前駆体などの処理材に遠心力を負荷しつつ加熱焼成して、焼結体や膜を得るための遠心焼結装置である。この装置は、処理材を取り付けるための高速回転が可能で、ワークを加熱する加熱部、加熱部の温度制御、ワークを回転させる回転部、回転速度制御部、真空磁気シール軸受け部、および密閉用の蓋体を備えている。

【0021】そして、この遠心焼結装置によれば、加熱装置内でワークを高速回転することにより遠心力を発生させ、その遠心力をワーク内に取り付けた試料（処理材）に負荷しつつ加熱焼成することにより、内在する配向性粒子または配向性結晶を粒子配向もしくは結晶配向させたセラミックス焼結体または無機膜を製造することができるのである。

【0022】第1発明において対象とするセラミックス焼結体の場合を説明すると、先ず、あらかじめ異方性形状を有するセラミックス粒子を含む成形体、異方性結晶を有するセラミックス粒子を含む成形体を用意する。これらの成形体としては、型ダイスにて形状付与しCIP成形したもの、テープキャスト、スクリーン印刷で得られたシート、そのシートを積層したもの等があり、これらを前記したような遠心焼結装置内で高速回転するワークに収容し、高速回転しながら加熱することにより、前記の内在するセラミックス粒子を配向させて粒子配向もしくは結晶配向した焼結体が得られる。

【0023】この配向原理は、処理材に内在する異方性形状を有するセラミックス粒子に対し、ワークの半径方向から大きな遠心力が働くことにより、粒子が安定した位置を取るために粒子配向することに基づくのである。例えば、図1に例示するように、ワーク11の収容された処理材12において、遠心力負荷前のものは、図1(A)の示すように内在する板状粒子12aは不規則に配列しているが、これに遠心力を負荷したときは、図1(B)のように、板状粒子12aは、相互に安定した位置を取るために板面を遠心力に対して垂直方向に向けて配列して、処理材12である成形体および焼結体内で配向することになるのである。この場合、配向性形状としては、針状、棒状、板状および円盤状の粒子のみならず、ウイスキーなども含まれる。

【0024】第2発明で対象とする配向膜の製造における前駆体膜は、その作製法は特に限定されないが、単結晶基板上または金属もしくはセラミックスを蒸着した基板上に前駆体膜を亀裂無く形成することが重要である。

前駆体膜の作製方法として、溶液を出発原料としたゾルゲル法は、前駆体膜の作製に広く使われている。この場合、前駆体膜は次の2法により作製される。すなわち、第1はゾル溶液に所定の基板を浸すデップコーティング法、第2に、回転した円盤上に基板を置きゾル溶液を塗布するスピンコーティング法がある。

【0025】このようにして得られた前駆体膜に、第1発明の場合と同様に、加熱温度下で遠心力を負荷すると、この前駆体膜が基板に対して大きな応力を及ぼすことになり、このとき、発生した応力によって前駆体膜と基板との反応が促進され、それに伴って基板上で核生成やエピタキシャル成長が促進される。その結果、結晶配向度もしくは粒子配向度が高い配向膜からなる無機膜を製造することができるのである。

【0026】以上説明したように、本発明の基本原則は、高速回転するワークに焼結を行う成形体もしくは基板を置き、加熱過程において試料表面に遠心力を付加することにより、配向した焼結体や膜を得るものである。上述の遠心力により生ずる力は、好ましくは10〜700,000Gであり、更には1,000〜10,000Gが好ましい。

【0027】例えば、高速回転する円盤状ワークの半径を8cmとし、そのワークの円周付近に処理材を収容して配置すると、回転数と遠心力の関係は次の通りである。  
回転数500rpm: 22G、1,000rpm: 89G、1,500rpm: 201G、2,000rpm: 357G、3,000rpm: 804G、5,000rpm: 2,236G、10,000rpm: 8,944G、20,000rpm: 35,776G、50,000rpm: 223,600G。

【0028】これらの力は、通常のホットプレス焼結に加わる力に比べて大きく、その結果セラミックス成形体における異方性形状粒子の移動や回転が容易となり、あるいは、基板と前駆体膜との反応が促進されセラミックスや無機膜内での粒子配向および結晶配向が可能となる。

【0029】また、本発明方法は、ホットプレス焼結などとは異なり、圧力を無接触で負荷しているために焼成後の試料表面の汚染や副生成物の生成が抑えられ、試料表面の研削および研磨は必要が無い。そのため、薄膜形状の処理材に好適であるうえ、極めて効率的な粒子配向および結晶配向が可能となる技術と言える。

【0030】本発明において、粒子配向および結晶配向を可能にする加熱温度については特に限定されない。この理由は、対象処理材の材料種によって物質の拡散速度が大きく違うためである。ただし、通常、無機膜の場合は100〜1500℃の加熱温度、セラミックス焼結体の場合は500〜1900℃の加熱温度が、粒子配向もしくは結晶配向に好ましい。その理由は、無機膜の場合、微粒子で構成され見かけ上物質の拡散速度は速くなり、より低温での配向が可能になるからである。一方、セラミックス焼結体の場合、焼結の後期段階における焼結体内の粒子合体（粒子の粗大化）により、粒子配向お

よび結晶配向が促進されるためには高温が必要となるからである。

【0031】以上詳述した、第1発明と第2発明の説明にあわせて、第1発明であるセラミックス焼結体の製造方法により製造され、所定方向に粒子配向または結晶配向した本発明のセラミックス焼結体、さらに、第2発明である無機膜の製造方法により製造され、所定方向に粒子配向または結晶配向した本発明の無機膜についても説明を加えたが、次の実施例において、さらに詳しく説明する。なお、本発明は、次の実施例の内容に限定されるものではない。

#### 【0032】

【実施例】（実施例1）積層ペロブスカイト型構造を有する $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ （Ruddlesden-Propper type structure）は強い異方性結晶（格子定数：a軸0.390nm, c軸2.038nm）を有することから、遠心力の負荷により高配向のセラミックス焼結体の製造が可能である。そこで、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 単結晶粉末を溶融塩法で作製し、それを $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 原料粉末に加えて、ペレット状に成形し、その成形体に遠心力を負荷し、高い結晶配向を有するセラミックス焼結体を作製することとした。

【0033】まず、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 原料粉末は、炭酸ストロンチウム（ $\text{SrCO}_3$ ）と酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）原料を3:2のモル比で秤量し、エタノールを溶媒として用いて混合し、それを1200℃で加熱したものを用いた。また、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 単結晶粉末は、以下の方法で作製した。 $\text{SrCO}_3$ と $\text{TiO}_2$ 原料を3.2:2のモル比で秤量し、それを混合および乾燥した。得られた混合粉末（ $\text{SrTiO}_3 + \text{TiO}_2$ ）と塩化カリウム（ $\text{KCl}$ ）を重量比で1:1の割合で混合および乾燥を行い、得られた粉末をアルミナ坩堝内に入れ、アルミナ板で蓋をし、アルミナセメントで坩堝を封入して、1200℃で4時間焼成を行った。焼成した粉末を坩堝から取り出し、温水で数10回洗い、図2に示すような板状の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 単結晶粒子を得た。

【0034】かくして得た板状の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 単結晶粒子と原料粉末が体積比で5:95になるように秤量した後、それを混合および乾燥した。得られた粉末をペレット状に成形し、それを遠心焼結炉のワークにセットした。ワークを回転数10,000rpmで回転させ、その後1200℃まで昇温速度10℃/minで加熱し、30分間保持し、炉冷した。比較実験のために、同様にして作られた成形体を遠心焼結炉内に置き、ワークを回転させないで前述した条件で加熱処理を施した。

【0035】次に、図3に、上記方法で得た $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 単結晶粒子を含むセラミックス焼結体の表面のX線回折結果を示す。成形体を10,000rpmで回転したもの（図3

（A））については、（0010）面の強いピークを示したのに対し、無回転のもの（図3（B））は強い（0010）面のピークは観察できなかった。この遠心力を負荷した焼結体の微構造を観察すると、図4に示すように板状粒子を

核とし、そこから $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相がエピタキシャル成長しているのが確認された。これは、加熱下において遠心力の付加により、遠心力の負荷方向に対し垂直に板状粒子が配向し、さらには添加した $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 原料が板状の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 単結晶粒子を核としてエピタキシャル成長するために、高結晶配向の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 焼結体が得られたと考えられる。

【0036】（実施例2）代表的な超伝導セラミックスである（Bi, Pb）-2223は、大きな異方性結晶を有することから、焼成時に遠心力を負荷により高配向材料の作製が可能である。原料として、酸化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ）、酸化鉛（ $\text{PbO}$ ）、炭酸ストロンチウム（ $\text{SrCO}_3$ ）、炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）、酸化銅（ $\text{CuO}$ ）を用い、組成比が $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$ になるように粉末を混合、乾燥を行った。得られた粉末を空气中700℃で30時間加熱した。加熱した粉末を粉碎処理により微粉末化し、溶媒（主成分ポリエチレングリコール）中に入れ、粘度を調節することによりペーストを作製した。

【0037】得られたペーストをスクリーン上に置き、Ni基板上にスクリーン印刷を行った。印刷した基板を乾燥炉中150℃で加熱し、それを遠心焼結炉のワークにセットした。ワークを回転数10,000rpmで回転させ、その後1000℃まで昇温速度10℃/minで加熱し、30分間保持して炉冷した。比較実験のために、成形体を遠心焼結炉内に置き、ワークを回転させないで前述した条件で加熱処理を施した。

【0038】かくして得た基板にあるセラミックスの表面のX線回折結果を図5に示す。10,000rpmで回転したもの（図5（A））については、（0010）面の強いピークを示したのに対し、無回転のもの（図5（B））は強い（0010）面のピークは観察できなかった。以上のことから、超伝導セラミックスの粒子配向および結晶配向には、遠心力の負荷が有効であることが理解できる。

【0039】（実施例3）ソルゲル法等で得られる前駆体膜に加熱時に遠心力を負荷することにより、高く結晶配向したセラミックス膜が得られる。ここでは $\text{BaTiO}_3$ 膜を事例として、以下に説明する。 $\text{BaTiO}_3$ 膜を作るために、まずコーティング溶液を調整した。原料の調合量として、金属バリウム0.03、チタンイソプロキシド0.03、アセチルアセトン $7.0 \times 10^3$ 、水0.09、酢酸1.21、イソプロピルアルコール100（すべてmol）とした。

【0040】調合は、グローブボックス中で行い、減圧後乾燥窒素を流しながら行った。フラスコにイソプロピルアルコールを入れ、さらには細かい金属バリウム片を入れて、フラスコを加熱することにより、バリウムイソプロキシドのイソプロアルコール溶液を作製した。この溶液に、チタンイソプロキシド液を添加、続いてアセチルアセトンを添加し、グローブボックス中で温度80℃下、約3時間攪拌した。その後、酢酸と水のイソプロピルアルコール溶液を滴下し、コーティング溶液を得た。

【0041】結晶配向のBaTiO<sub>3</sub>膜を得るために、強い(100)面を示すSrTiO<sub>3</sub>基板を用いた。基板をコーティング溶液に浸し、0.1mm/sの速度で引き上げた後、その基板を100℃下で乾燥した。コーティングおよび乾燥のプロセスを5回繰り返した後、その基板を遠心焼結処理用試料とした。製膜した基板を遠心焼結装置のワークに取り付けた後、そのワークを回転数10,000rpmで回転させながら、昇温速度10℃/min、600℃で加熱および5分間保持して、膜厚約1μmのBaTiO<sub>3</sub>膜を得た。また、比較のため、製膜した基板を回転させずに同様な条件で加熱した。

【0042】図6に、得られた基板表面のX線回折結果を示す。10,000rpmで回転した試料は(図6(A))、(200)面の強いピークを示したのに対し、回転を行わなかった試料(図6(B))は(200)面の強いピークは観察できなかった。以上のことから、ソルゲル法で得られた無機膜においても加熱下で遠心力負荷により、粒子配向もしくは結晶配向した膜の製造に有効であることが理解できる。

【0043】

【発明の効果】本発明は、以上詳述したように構成されているので、焼結過程において処理材に遠心力を負荷することにより、高度な高度な粒子配向および結晶配向を有するセラミックス焼結体や無機膜を得ることを要旨とし、次に列挙するような優れた効果を奏する。かくして、本発明は、従来の問題を解決したセラミックス焼結体および無機膜の製造方法ならびにセラミックス焼結体および無機膜として、その技術的価値は極めて大きなものがある。

【0044】(1) 厚い配向用成形体を得るために、フ

20

\*あり製造プロセス工程は単純であって、製作所要時間は短く、熟練作業者が不要でなくなる。

【0045】(2) 配向処理に際して、処理体の表面から内部にいたるまで均質であって、粒子の配向度に実質的な差異が生じない。そして、焼結過程において焼成体に形状不良が生じにくく、均質な粒子配向、結晶配向が得られる。

【0046】(3) 遠心力を負荷させるための回転装置が必要であるが、磁気異方性を活用する場合の磁場発生装置のような特殊な装置は不要であり、メンテナンスも容易であって一般に利用できる生産設備が適用可能である。

【0047】(4) ホットプレス焼結のような処理材表面の汚染や、副生成物が生成することがない。そこで研削後加工が不要となり、低コストであるうえ、数10μm〜数mmの薄い配向膜が製造できる利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】遠心力負荷前(A)、後(B)の粒子配向を示す模式図。

【図2】実施例で用いたSr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>単結晶粉末の電子顕微鏡写真。

【図3】実施例1で得たSr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>焼結体のX線回折パターン(遠心力負荷有り:A、無し:B)。

【図4】実施例1で得たSr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>焼結体の電子顕微鏡写真。

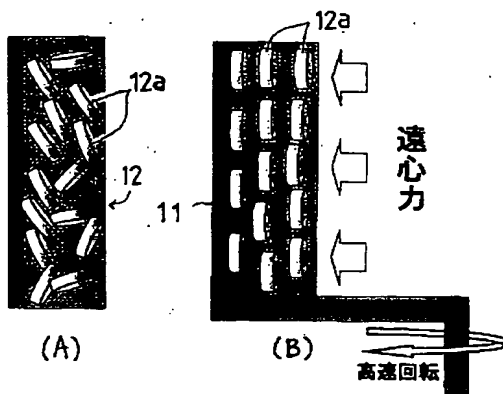
【図5】実施例2で得た(Bi, Pb)-2223セラミックスのX線回折パターン(遠心力負荷有り:A、無し:B)。

【図6】実施例3で得たBaTiO<sub>3</sub>無機膜のX線回折パターン(遠心力負荷有り:A、無し:B)。

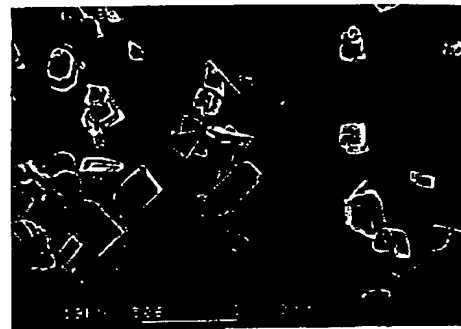
【符号の説明】

11 ワーク、12 処理材、12a 板状粒子。

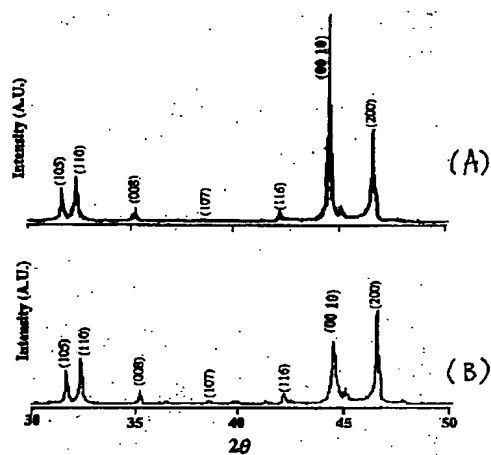
【図1】



【図2】



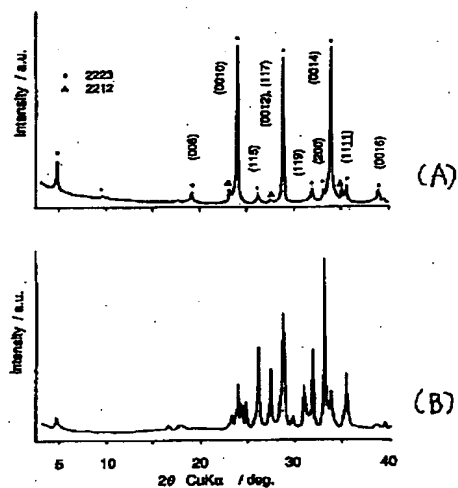
【図3】



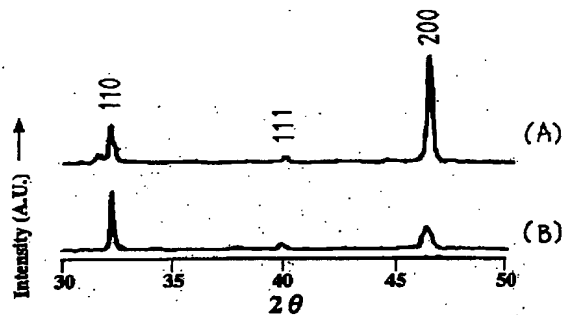
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 和雄  
愛知県名古屋市守山区大字志段味字穴ヶ洞  
2268-98 独立行政法人産業技術総合研究  
所中部センター内  
(72)発明者 内村 勝次  
愛知県名古屋市緑区青山2丁目145番地2

(72)発明者 石黒 裕之  
愛知県蒲郡市拾石町中屋敷24番地の9  
(72)発明者 森光 英樹  
愛知県新城市市川田字山田平37番地27  
F ターム(参考) 4G077 AA02 BC42 BC57 CA10 EA01  
EC01 EJ10 HA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.